

~~Abstract of CN1365254A~~

A process is provided for preparing a downstream processable ammonium glyphosate paste, comprising mixing in a suitable vessel (i) particulate glyphosate acid, (ii) ammonia in an amount of about 0.8 to about 1.25 moles per mole of the glyphosate acid, and (iii) water in an amount of about 10 % to about 25 % by weight of all materials being mixed in the vessel, thereby causing a reaction of the glyphosate acid and ammonia that generates heat causing partial evaporation of the water, and forms an ammonium glyphosate paste having a moisture content of about 5 % to about 20 % by weight. A process is also provided for preparing a dry granular herbicidal composition, comprising (a) forming an ammonium glyphosate paste as described above and thereafter, if the moisture content of the paste is greater than about 15 % by weight, applying heat and/or vacuum to reduce the moisture content to about 5 % to about 15 % by weight; (b) thereafter adding to the paste, with mixing, one or more surfactants in a weight ratio of total surfactant to ammonium glyphosate of about 1:9 to about 1:3 to form an extrudable wet mix; (c) extruding the wet mix to form extrudate strands that break to form moist coherent granules; and (d) drying the granules to produce the dry granular composition.

Abstract of CN1365255A

A process is provided for preparing ammonium glyphosate flakes, comprising (a) mixing (i) solid particulate glyphosate acid, (ii) water in an amount of about 0.5 to about 3 parts by weight per part by weight of glyphosate acid, and (iii) a base that supplies ammonium cations, in an amount of about 0.8 to about 1.25 mole equivalents of ammonia per mole of glyphosate acid, to form an aqueous reaction medium; (b) allowing the glyphosate acid to react with the base in the reaction medium to form a reaction product comprising a concentrated aqueous solution of ammonium glyphosate; (c) drying the reaction product by contact thereof with a heated surface to form, primarily by evaporation of water, a solid deposit on the heated surface; and (d) scraping the solid deposit off the heated surface to recover dry flakes of ammonium glyphosate.

Abstract of CN1068008C

Solid N-phosphonomethylglycine or glyphosate acid in "wet cake" form is charged to a suitable mixer/reactor. A stoichiometric equivalent of anhydrous ammonia gas is fed to the mixer for direct reaction with glyphosate acid as it is agitated within the mixer. A water jacket containing circulating water or other suitable heat transfer facilitating means readily known to those in the art is adapted to the mixer

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00810916.8

[43] 公开日 2002 年 8 月 21 日

[11] 公开号 CN 1365254A

[22] 申请日 2000.7.27 [21] 申请号 00810916.8

[30] 优先权

[32] 1999.7.28 [33] US [31] 60/146243

[86] 国际申请 PCT/US00/20485 2000.7.27

[87] 国际公布 WO01/08492 英 2001.2.8

[85] 进入国家阶段日期 2002.1.28

[71] 申请人 孟山都技术有限公司

地址 美国密苏里州

共同申请人 欧洲孟山都股份公司

[72] 发明人 B·D·马斯曼 R·M·克拉默

J·T·王 M·托塞恩特

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

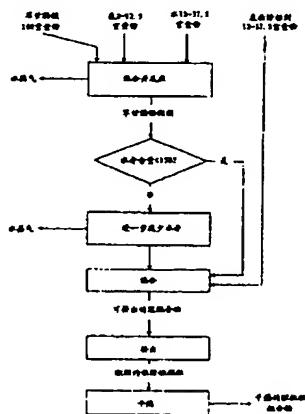
代理人 王景朝 王其灏

权利要求书 3 页 说明书 19 页 附图页数 4 页

[54] 发明名称 用于制备可下游加工的草甘膦铵糊剂的方法

[57] 摘要

提供了用于制备可下游加工的草甘膦铵糊剂的方法,包括在适合的容器中混合下列成分:(i)微粒状草甘膦酸,(ii)每摩尔草甘膦酸约0.8至约1.25摩尔的氨,和(iii)占所有在容器中被混合的原料重量约10重量%至约25重量%的水,由此使草甘膦酸与氨反应,所产生的热导致水分的部分蒸发,并且形成水分含量为约5至约20重量%的草甘膦铵糊剂。还提供了用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法,包括(a)如上所述生成草甘膦铵糊剂,其后如果糊剂的水分含量大于约15重量%,那么加热和/或施用真空,以减少糊剂的水分含量至约5至约15重量%;(b)其后向糊剂中加入一种或多种表面活性剂并混合,总表面活性剂与草甘膦铵的重量比为约1:9至约1:3,形成可挤出的湿混合物;(c)挤出湿混合物,形成挤出物条,后者断裂形成潮湿的粘附性颗粒;和(d)干燥颗粒,制得干燥的颗粒状组合物。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 用于制备可下游加工的草甘膦铵糊剂的方法，其包括在适合的容器中混合下列成分：(i)微粒状草甘膦酸，(ii)每摩尔草甘膦酸约0.8至约1.25摩尔的氨，和(iii)占所有在容器中被混合的原料重量约10至约25重量%的水，由此使草甘膦酸与氨反应，所产生的热导致水分的部分蒸发，并且形成水分含量为约5至约20重量%的草甘膦铵糊剂。

5 2. 权利要求1的方法，其中容器内全部或一部分水是与草甘膦酸缔合的水分和/或是含水氨的水组分。

10 3. 权利要求1的方法，其中(i)氨是作为无水的氨而被引入的；(ii)引入约10至约15重量%的水，其全部或一部分是与草甘膦酸缔合的水分；和(iii)所生成的草甘膦铵糊剂具有约5至约10重量%的水分含量，并且是无需进一步减少水分含量即可下游加工的。

15 4. 权利要求3的方法，其中的氨是作为液体无水的氨而被引入的。

5 5. 权利要求3的方法，其是在混合设备中进行的连续方法，该混合设备包括

20 (a)基本上密封的舱，其在基本上水平的方向上延伸，它(i)在入口端具有适合于引入微粒状草甘膦酸的孔，(ii)在出口端具有适合于排出草甘膦铵糊剂的孔，和(iii)在入口与出口端之间具有一个或多个适合于引入氨和水的舱门；并且在其中安装

25 (b)一个或两个可旋转的轴，每个轴平行于舱的延伸方向，每个轴具有一个或多个与该轴同轴的螺旋部件，并且带有大量放射状排列的栓钉和/或桨，以便轴的旋转可以实现(i)草甘膦酸通过位于入口端的孔进到舱内，(ii)混合草甘膦酸、氨和水，形成具有较大大气体-糊剂界面的反应物料，(iii)向舱的出口端转运反应物料和所得草甘膦铵糊剂，和(iv)从位于出口端的孔排出草甘膦铵糊剂。

30 6. 权利要求5的方法，其中(i)草甘膦酸的湿饼形式被安装在舱入口端孔内的螺旋部件以这样一种方式不间断地进料，即在入口端没有可以使氨回漏的空气连续区形成；(ii)轴的旋转速度是这样的，即草甘膦在舱内的停留时间足以使生成草甘膦铵的反应完全；和(iii)通过位于距离出口端足够远处的舱门注入氨，以便基本上没有氨从位

于出口端的孔排放出来。

7. 用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法，其包括

(a) 在适合的容器中混合下列成分：(i) 微粒状草甘膦酸，(ii) 每摩尔草甘膦酸约 0.8 至约 1.25 摩尔的氨，和(iii) 占所有在容器中被混合的原料重量约 10 至约 25 重量% 的水，由此使草甘膦酸与氨反应，所产生的热导致水分的部分蒸发，并且生成草甘膦铵糊剂，其后如果糊剂的水分含量大于约 15 重量%，那么进行加热和/或施用真空，以减少糊剂的水分含量至约 5 至约 15 重量%；

(b) 其后向糊剂中加入一种或多种表面活性剂并混合，总表面活性剂与草甘膦铵的重量比为约 1:9 至约 1:3，形成可挤出的湿混合物；

(c) 挤出湿混合物，形成挤出物条，后者断裂形成潮湿的粘附性颗粒；和

(d) 干燥颗粒，制得干燥的颗粒状组合物。

15 8. 权利要求 7 的方法，其包括进一步的步骤(e)：分选干燥后的颗粒，以除去或循环利用处于所需大小范围之外的颗粒、颗粒碎片和颗粒聚集物。

9. 权利要求 7 的方法，其中在混合步骤(a)中，容器内全部或一部分水是与草甘膦酸缔合的水分和/或是含水氨的水组分。

20 10. 权利要求 7 的方法，其中在混合步骤(a)中，如果草甘膦铵糊剂在反应完成时的水分含量大于约 10 重量%，那么加热和/或施用真空，以减少糊剂的水分含量至约 5 至约 10 重量%。

25 11. 权利要求 7 的方法，其中在混合步骤(a)中，(i) 氨是作为无水的氨而被引入的；(ii) 引入约 10 至约 15 重量% 的水，其全部或一部分是与草甘膦酸缔合的水分；(iii) 所生成的草甘膦铵糊剂的水分含量为约 5 至约 10 重量%；和(iv) 在步骤(b)之前没有加热或施用真空，以进一步减少糊剂的水分含量。

12. 权利要求 11 的方法，其中的氨是作为液体无水的氨而被引入的。

30 13. 权利要求 11 的方法，其是在混合设备中进行的连续方法，该混合设备包括

(a) 基本上密封的舱，其在基本上水平的方向上延伸，它(i) 在入

口端具有适合于引入微粒状草甘膦酸的孔，(ii)在出口端具有适合于排出草甘膦铵糊剂的孔，和(iii)在入口与出口端之间具有一个或多个适合于引入氨和水的舱门；并且在其中安装

(b)一个或两个可旋转的轴，每个轴平行于舱的延伸方向，每个轴具有一个或多个与该轴同轴的螺旋部件，并且带有大量放射状排列的栓钉和/或桨，以便轴的旋转可以实现(i)草甘膦酸通过位于入口端的孔进到舱内，(ii)混合草甘膦酸、氨和水，形成具有较大大气体-糊剂界面的反应物料，(iii)向舱的出口端转运反应物料和所得草甘膦铵糊剂，和(iv)从位于出口端的孔排出草甘膦铵糊剂。

10 14、权利要求 13 的方法，其中(i)草甘膦酸的湿饼形式被安装在舱入口端孔内的螺旋部件以这样一种方式不间断地进料，即在入口端没有可以使氨回漏的空气连续区形成；(ii)轴的旋转速度是这样的，即草甘膦在舱内的停留时间足以使生成草甘膦铵的反应完全；和(iii)通过位于距离出口端足够远处的舱门注入氨，以便基本上没有氨从位于出口端的孔排放出来。

15 15、权利要求 7 的方法，其中在步骤(b)中形成的可挤出的湿混合物具有这样一种稠度，即在步骤(c)中形成的挤出物条在挤出之后自发断裂形成颗粒。

20 16、权利要求 7 的方法，其中步骤(c)进一步包括打碎或切割挤出物条以形成颗粒。

17、权利要求 7 的方法，其中步骤(c)进一步包括滚压和/或滚动潮湿的颗粒，以赋予颗粒以更圆的形状和更均匀的大小。

18、权利要求 7 的方法，其中混合步骤(a)是按连续模式操作的。

19、权利要求 7 的方法，其中混合步骤(a)是按间歇模式操作的。

25 20、权利要求 7 的方法，其中该完整的方法是按连续模式操作的。

21、由权利要求 1 的方法所制备的草甘膦铵糊剂。

22、由权利要求 7 的方法所制备的干燥的颗粒状除草组合物。

说 明 书

用于制备可下游加工的草甘膦铵糊剂的方法

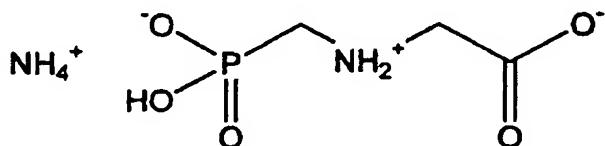
发明领域

5 本发明涉及对农业和其他需要控制杂草或其他植物生长的情形有用的除草剂的制备。确切地涉及用于制备除草糊剂的方法，其含有 N-膦酰甲基甘氨酸（草甘膦）的铵盐形式作为活性成分，该糊剂适合于下游加工，制备进一步含有表面活性剂的、干燥的水溶性颗粒状除草组合物。

10 发明背景

草甘膦除草剂是熟知的，尤其是包含草甘膦的水溶性盐的除草剂。具体地说，例如 Franz 的美国专利 No. 4,405,531 公开了草甘膦的单铵盐是一种有用的除草剂。除非本文另有要求，“草甘膦铵”本文指的是草甘膦的单铵盐，具有下列化学式：

15



不言而喻的是，在这样一种盐中铵阳离子与草甘膦阴离子的摩尔比不必精确地是 1。略微摩尔过量的铵阳离子或草甘膦阴离子与本文所用的术语“草甘膦铵”并不矛盾，例如摩尔比为约 0.8 至约 1.25。

20

草甘膦铵在干燥草甘膦除草剂的制备中是主要生成的盐。本文的“干燥”制剂是固体组合物，通常为微粒状，其中的微粒聚集成颗粒状组合物或者是非聚集的粉末。本文中的措辞“干燥”并不意味着该制剂必然不含水或其他液体，仅仅意味着从触觉上说它是干燥的。干燥制剂可以含有高达约 5 重量% 的水，但是通常含水分小于约 1%，例如约 0.5% 或更少。

25

草甘膦除草剂的干燥制剂象相应的液体（通常为含水）制剂一样，除了草甘膦盐以外，通常还含有一种或多种表面活性剂。表面活性剂是草甘膦制剂的重要组分，因为在将草甘膦制剂稀释、溶解或分散在水中用于喷洒在植物叶子上时，表面活性剂有助于叶子保留喷洒

液滴，喷洒液滴附着于叶子表面，和草甘膦穿透覆盖叶子表面的疏水性角质层，借助这些和其他可能的方式增强草甘膦喷洒的除草效果。特定的表面活性剂类型在它们增强草甘膦除草效果的程度上大不相同，因此选择适合的表面活性剂或表面活性剂的组合是很重要的，正如 Wyrill 和 Burnside 《杂草科学》 25, 275-287, 1977 所证明的。

用于呈现所需除草效果的表面活性剂的最佳用量通常在约 0.2 至约 1 重量份表面活性剂每重量份草甘膦的范围内，以酸当量 (a. e.) 表示。当需要配制草甘膦除草剂的干燥剂型时，可能难以向制剂中装入这样一种用量的表面活性剂而又不会使制剂变粘、具有结块的趋势或者缺乏良好的倾泻或流动性质。

本领域已知有三种方法可以克服有关在干燥草甘膦制剂中提供足量表面活性剂的问题。第一种也是最直接的方法是加入惰性微粒状载体，它能够吸收或吸附表面活性剂，其程度足以避免上述问题。载体可以是不溶于水的，但是可分散在水中，例如微粒二氧化硅的情形，或者可以是可溶于水的，例如硫酸铵的情形。不过，这样一种载体的加入不可避免地减少草甘膦除草剂可以容纳的最大装载量，出于这个原因实际上增加了所得制剂的每单位草甘膦 a. e. 的成本。在这点上，应当承认加工成本是干燥制剂成本的重要部分并受制于所生产的产品的体积。不得不制成大体积的产品因为其活性成分的装载量是低的，因此每单位活性成分的成本高居不下。

第二种方法如 Chan 和 Djafar 的美国专利 No. 4,931,080 所述，是选择在室温下为固体的表面活性剂。这种方法中，在将微粒状草甘膦除草剂与水混合之前熔化该表面活性剂，以便一旦干燥和冷却，表面活性剂即固化形成包围除草剂微粒的基质。不需要惰性载体。不幸的是，在室温下为固体的表面活性剂名单排除了很多最有效地加强草甘膦除草剂活性的表面活性剂。

因此，第三种方法如 Kuchikata 等的美国专利 No. 5,656,572 ('572 专利) 所述，是选择在室温下为液体的表面活性剂，并且确保草甘膦除草剂微粒本身吸收或吸附足量的表面活性剂，以避免发粘、结块和可流动性差的问题。'572 专利教导了如果所选择的表面活性剂是在加入水时胶凝化者，那么这一点是可以最容易实现的。不过，也很明显，草甘膦除草剂微粒的吸收和/或吸附性质大大影响了可以包

括在制剂中的液体表面活性剂的量。

草甘膦铵是用于制备干燥草甘膦制剂所优选的盐，原因有很多，不过主要原因也许是草甘膦铵是相对非吸湿性的。有利于含水制剂制备的盐例如异丙铵盐或三甲锍盐，是非常难以干燥成结晶状态的，一旦干燥后，具有强烈的重吸收水的趋势。例如国际专利申请 No. WO 87/04595 公开了钠盐对干燥草甘膦除草剂来说是有用的，它的吸湿性比这些盐小得多，但是尽管如此，仍然需要用非常不透水的材料包装，以避免从大气中吸收水蒸汽，和随之以丧失自由流动性质。Moreno 等的美国专利 No. 5,324,708 公开了用于制备非吸湿性草甘膦单铵的方法；不过，出于多数实际目的，通过任何已知方法所制备的干燥草甘膦铵都是足够非吸湿性的。

含有草甘膦铵以及液体表面活性剂的、干燥的水溶性颗粒形式的除草剂商品包括 Roundup® Dry、Roundup® Max 和 Rival® 除草剂，在若干国家内由孟山都公司经销。

已经公开了大量造粒方法，适合于制备草甘膦铵与液体表面活性剂的水溶性或水分散性颗粒。一种这样的方法是盘式造粒。不过，关于草甘膦铵制剂更广泛使用的造粒方法是挤出造粒。这样一种方法的实例如英国专利 No. 1 433 882 ('882 专利) 所述，除了主要的活性成分、也就是草甘膦铵是水溶性的以外，而不是 '882 专利方法中的水不溶性的。这种方法中，将草甘膦铵与表面活性剂和少量水混合，形成可挤出的湿混合物，然后挤出形成挤出物条，在挤出之时或者之后不久自发断裂，形成短圆柱形颗粒，然后干燥。干燥优选地是在流化床干燥机中进行的。湿混合物中的水量是操作的关键。如果混合物太湿，挤出物条不易断裂形成离散的颗粒。如果混合物太干，所得颗粒是易碎的，在干燥期间或之后、在加工包装后的颗粒期间趋于生成大量细小微粒状物料。可选地可以在挤出与干燥之间插入滚压或滚动步骤，正如 Lloyd 的美国专利 No. 5,443,764 所教导的，以提高颗粒大小和形状的均匀性。

Chin 等的美国专利 No. 5,070,197 公开了一种连续方法，其中在挤出机中将一种 Bronsted 酸、例如草甘膦酸与一种 Bronsted 碱、例如氨混合，本来是不加入“外来溶剂”的，例如水，不过据称可选地在上游加入少量水（通常为约 4 重量%），用于“最初的润滑”。

据说在挤出机中发生酸-碱反应，生成盐，挤出形成干燥组合物。

Champion 和 Harwell 的美国专利 No. 5,266,553 公开了用于制备具有羧酸官能度的、干燥的除草剂水溶性盐的方法，其中先这样制备盐的溶液或淤浆，在水的存在下使酸形式的除草剂与足量中和性碱反应，以中和约 98 至约 100 摩尔百分比的除草剂，然后将该溶液或淤浆干燥。该方法主要针对取代的苯甲酸除草剂和苯氧基取代的羧酸除草剂的铵盐和烷基铵盐，但是该方法据说也可用于草甘膦的盐。

制备在制备最终制剂中作为中间体使用的草甘膦铵的方法已经发现在很大程度上影响草甘膦铵微粒对液体表面活性剂的吸收和/或吸附性质。草甘膦铵微粒的吸收与吸附性质是尤其重要的，也正是在制备最终制剂中使用例如上述'882 专利所公开的挤出方法这样一种情形所期望的。

例如上述'572 专利所公开的草甘膦酸与碳酸氢铵的固态反应趋于产生具有足够吸收性和/或吸附性的微粒状草甘膦铵，以便制剂令人满意地含有高达约 25 重量% 的液体表面活性剂，例如聚氧乙烯牛油脂肪胺。相形之下，草甘膦酸淤浆与无水氨或含水氨（氢氧化铵）反应之后干燥所形成的草甘膦铵粉末趋于产生相对非吸收性或非吸附性草甘膦铵微粒。

因为无水与含水的氨是成本比碳酸氢铵低得多的铵阳离子来源，所以人们为了开发使草甘膦酸与无水或含水的氨反应、并且所得草甘膦铵适合于与表面活性剂、尤其是液体表面活性剂进行下游配制的方法而付出了巨大努力。迄今，仅当反应在非常少量水的存在下发生时才取得成功，例如每 100 重量份干燥成分约 7 重量份水或更少。Kramer 等的美国专利 No. 5,614,468 公开了这样一种方法，其中使固体微粒状草甘膦酸与含水的氨反应，Gillespie 等的美国专利 No. 5,633,397 公开了这样一种方法，其中使固体微粒状草甘膦酸与气态无水的氨反应。

不幸的是，上述固态方法比草甘膦与氨在含水介质中反应的方法更加难以控制。另外，反应的放热性引起对散热的需要，这在固态介质中可能成为问题，因为这样一种介质的传热系数差，确保适当的混合相对困难，其中反应介质的水分含量是如此之低以至于蒸发冷却的潜力有限。

因而，迄今制剂工作者希望制备含有表面活性剂的干燥的颗粒状草甘膦铵制剂，特别是其中所要与草甘膦酸反应的碱是无水或含水的氨，已经迫使使用固态反应系统，它的全部问题也伴随而来。替代选择是将草甘膦酸与氨在含水介质中的反应产物干燥，结果不令人满意，因为它所生成的微粒状草甘膦铵不能充分吸收或吸附所需的表面活性剂。

本发明提供使草甘膦酸与无水或含水的氨在这样一种介质中反应的方法，与固态反应系统相比，该介质可使反应物充分混合，更易于控制温度，并且惊人的是所生成的草甘膦铵适合于与表面活性剂掺合和挤出，形成干燥的水溶性或水分散性颗粒。

附图的简要说明

图 1 显示用于制备干燥的颗粒状除草组合物的本发明方法流程图。

图 2 至 4 显示许多在本发明方法中适合于以恒定进料速率供给草甘膦酸湿饼的重量进料器视图。

发明概述

提供了用于制备可下游加工的草甘膦铵糊剂的方法，包括在适合的容器中混合下列成分：(i)微粒状草甘膦酸，(ii)每摩尔草甘膦酸约 0.8 至约 1.25 摩尔的氨，和(iii)占所有在容器中被混合的原料重量约 10 重量% 至约 25 重量% 的水，由此使草甘膦酸与氨反应，所产生的热导致水分的部分蒸发，并且形成水分含量为约 5 至约 20 重量% 的草甘膦铵糊剂。

术语“可下游加工”本文表示草甘膦铵糊剂如果必要的话在进一步减少水分含量至约 5 至约 15 重量% 之后，容易能够进一步与表面活性剂通过挤出造粒进行加工，表面活性剂与草甘膦铵的重量比为约 1:9 至约 1:3，以形成干燥的颗粒状除草组合物。

还提供了用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法，包括(a)在适合的容器中混合下列成分：(i)微粒状草甘膦酸，(ii)每摩尔草甘膦酸约 0.8 至约 1.25 摩尔的氨，和(iii)占所有在容器中被混合的原料重量约 10 重量% 至约 25 重量% 的水，由此使草甘膦酸与氨反应，所产生的热导致水分的部分蒸发，并且生成草甘膦铵糊剂，其后如果糊剂的水分含量大于约 15 重量%，那么加热和/或施用真空，以减少糊

剂的水分含量至约 5 至约 15 重量%; (b) 其后向糊剂中加入一种或多种表面活性剂并混合, 总表面活性剂与草甘膦铵的重量比为约 1:9 至约 1:3, 形成可挤出的湿混合物; (c) 挤出湿混合物, 形成挤出物条, 后者断裂形成潮湿的粘附性颗粒; 和 (d) 干燥颗粒, 制得干燥的颗粒状组合物. 可选地, 该方法包括进一步的步骤 (e), 分选干燥后的颗粒, 以除去或循环利用处于所需大小范围之外的颗粒、颗粒碎片和颗粒聚集物.

在上述方法中混合草甘膦酸、氨和水的步骤中, 全部或一部分所需的水可以是与草甘膦酸结合的水分, 例如在湿饼形式的草甘膦酸中, 和/或可以是含水氨的水组分. 在混合步骤中作为成分加入的草甘膦酸组合物和/或氨组合物所含有的水包括在上述 10 至 25 重量% 的水中, 可以在此阶段可选加入的任意其他成分所含有的水也是如此.

若没有包括其他成分, 这些方法要求每 100 重量份草甘膦酸约 8 至约 12.5 重量份的氨和约 12 至约 37.5 重量份的水 (包括作为草甘膦酸组合物和/或氨组合物组分而供给的水). 上述用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法另外要求每 100 重量份草甘膦酸约 12 至约 37.5 重量份的表面活性剂.

在用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法中, 在步骤 (b) 中形成的可挤出的湿混合物优选地具有这样一种稠度, 以便在步骤 (c) 中形成的挤出物条在挤出之后自发断裂形成颗粒. 不过, 步骤 (c) 可选地进一步包括打碎或切割挤出物条, 以形成颗粒. 无论步骤 (c) 是否包括这样一个打碎或切割操作, 步骤 (c) 都可选地包括滚压和/或滚动潮湿的颗粒, 赋予颗粒以更圆的球形和更均匀的大小.

在优选的实施方式中, 混合草甘膦酸、氨和水的步骤是以连续模式进行的. 不过, 该混合步骤或者可以以分批模式进行. 在特别优选的实施方式中, 用于制备干燥的颗粒状除草组合物的完整过程都是以连续模式进行的. 在用于制备干燥的颗粒状除草组合物的方法的另一种特别优选的实施方式中, 混合步骤 (a) 中的含水量不大于约 15 重量%, 反应热足以减少所得草甘膦铵糊剂的水分至约 5 至约 10 重量%, 以便没有必要加热以进一步除去糊剂中的水.

提供可下游加工的草甘膦铵的本发明方法优于以前已知的涉及

固态反应的方法的主要优点是完成反应的速度快得多，草甘膦在反应容器中的停留时间短得多。停留时间可以是固态方法所需停留时间的十分之一或更短，使在工业规模上以连续模式而不是分批模式实施该方法成为可行。

5 **发明的详细说明**

用于制备草甘膦铵糊剂的本发明方法也是用于制备干燥的颗粒状除草组合物的本发明方法第一步、即上述步骤(a)的至少一部分，在这样一种方法中，通过按所述相对比例混合固体微粒状草甘膦酸、无水或含水的氨和水制得主要包含草甘膦铵的糊剂，以便在草甘膦酸与氨之间发生酸-碱反应，生成草甘膦铵。该混合步骤可以在任意适合的设备中进行，该设备包含带有混合装置的容器，能够掺合固体和液体原料产生糊剂。说明性实例有食品混合机、行星式混合机、螺条混合机和捏合机。若使用无水的氨，重要的是混合装置应当在操作中在糊剂与混合容器的内部大气之间产生并保持较大界面面积。这种界面面积本文称为气体-糊剂界面，是草甘膦酸与内部大气中的氨气高效反应的关键。任何在糊剂中恒定产生显著的气体体积的混合装置都可以是适合的。

特别适合的混合装置是包含可旋转轴的组件，该轴具有一个或多个与其同轴的螺旋部件，并且携带大量放射状排列的栓钉和/或桨。一旦该轴旋转，这样一组螺旋部件导致糊剂沿平行于该轴的方向大批运动，同时栓钉和/或桨恒定地混合糊剂，产生较大气体-糊剂界面。可以存在不止一个这样的轴，彼此平行地排列，可按相同方向或相反方向旋转。

优选地，混合和反应发生在基本上密封的舱内，该舱在入口端有一个适合于引入微粒状草甘膦酸的孔，在出口端有一个适合于排出草甘膦铵糊剂的孔，在入口与出口端之间有一个或多个适合于引入氨和水的舱门。可选地在出口端附近存在更多的舱门，用于排空水蒸汽，如果必要的话，还用于排空过量的氨。

在尤其优选的实施方式中，混合设备是连续式处理机，包含在基本上水平的方向上延伸的舱，其中可旋转地排列有一个或多个、最优选为一个或两个如上所述的轴，每个轴平行于舱的延伸方向。通过轴的旋转，设备实现下列操作：(i)草甘膦酸通过位于入口端的孔进入到

舱内, (ii) 混合各成分, 形成具有较大量气体-糊剂界面的反应物料, (iii) 向舱的出口端转运反应物料和所得草甘膦铵糊剂, 和(iv) 从位于出口端的孔排出草甘膦铵糊剂。通过位于入口与出口端之间的舱门注入水和氨。优选地, 在入口端或其附近注入水, 在距离入口端足够远处注入氨, 以便在草甘膦酸与氨的实质接触之前使草甘膦酸与水充分混合。可选地, 用于排放水蒸汽和/或过量氨的一个或多个舱门可以位于氨注入舱门与出口端之间; 不过一般优选的是这种排放仅发生在出口端本身, 是通过草甘膦铵糊剂的排出孔进行的。

上述类型的设备、也就是连续式单轴或双轴混合机/捏合机或固体处理机, 已经发现当使用无水的氨时是特别适合的, 无论是气态还是液态。当在距入口端一定距离处注入氨时, 在氨注入舱门附近的舱内大气变得富含氨, 较大气体-糊剂界面确保氨与草甘膦酸发生迅速高效的反应。反应中氨的迅速消耗引起舱内部大气中的氨浓度梯度急剧下降, 朝向入口端和出口端均是如此。

当氨注入舱门位于距离每个入口与出口端适合远处, 当设备在适合的轴旋转速度下操作时, 当草甘膦酸和无水的氨按接近 1:1 的摩尔比连续进料时, 舱两端处大气中的氨浓度在正常情况下是如此之低, 以至于几乎没有氨可供排放。

如果草甘膦酸是以湿饼的形式进料的, 并且不需要额外的水或者仅需要少量额外的水, 那么在与氨接触之前需要混合的程度是最低的。在这种情形下, 氨注入舱门如果需要的话可以位于舱入口端附近。轴上的螺旋部件不间断地将湿饼拖入舱, 以便在入口端、在舱的外部与内部之间没有空气连续区形成, 基本上可以防止氨气从入口端回漏。

因而在尤其优选的方法中, (i) 湿饼形式的草甘膦酸被以这样一种方式安装在位于舱入口端的孔中的螺旋部件不间断地进料, 以致没有允许氨在入口端回漏的空气连续区形成, (ii) 轴以这样一种速度旋转, 以致草甘膦在舱中的停留时间足以完成生成草甘膦铵的反应, (iii) 通过位于距出口端一定距离的舱门注入无水的氨, 该距离足以导致基本上没有氨从位于出口端的孔排放出来。

即使设备被设计成按接近氨的零释放方式操作, 在正常情况下也将需要使所排放的气体通过洗涤器或等价装置之后再释放到环境

中。

根据本文所陈列的信息，本领域技术人员将发现，通过对上述任意特定类型的设备进行常规试验，即可简单确定适合的轴旋转速度（影响草甘膦酸进料速率以及在舱中的停留时间）、水进料速率和氨注入点（氨的注入速率依赖于草甘膦酸的进料速率），以高效实施本发明的方法，并减少氨的排放。若设备在轴上具有可替换的螺旋部件和栓钉和/或桨部件，技术人员通过常规试验，也能够容易确定这类部件的最佳配置。

在所指定的约 10% 至约 25% 的范围内，最初反应物料中的含水量不是关键，不过如上所述，关于特定设备的最佳水量可以由本领域技术人员加以决定。作为指导，若 100 重量份草甘膦酸与 10 重量份氨混合（都是在不含水的基础上表示的），并且在反应步骤中没有加入除水以外的其他成分，适量的水为约 12 至约 37 重量份。一部分或全部的水可以存在于所加入的草甘膦酸或氨组合物中。例如，如果将 10 重量份氨的含水形式（29 重量% 氨，71 重量% 水）加入到 100 重量份草甘膦酸的含水量为 10% 的湿饼形式中，那么这些成分所含有的水的总量为约 35.6 重量份，所要加入的额外水的最大量为约 1.4 重量份。一般来说，在这样一种情形下不需要加入水。不过，如果将 10 重量份无水的氨加入到 100 重量份草甘膦酸的含水量为 12% 的湿饼形式中，那么这些成分所含有的水的总量仅为约 13.6 重量份，可以加入多达 23.4 重量份额外的水。

在选择最佳水量时有两点主要考虑：第一，混合步骤所得糊剂是足够湿润的，容易被所用混合系统的有效能量程度所均化，以便酸-碱反应进行得顺利和完全；第二，存在足够的水，有助于通过蒸发冷却散热。有些类型的高能混合或捏合设备具有有效的传导冷却系统，例如是水套的形式，在这样的设备中具有相对低的含水量的、相对坚硬的糊剂是可接受的，而在低能设备或传导冷却系统不太有效的设备中，可能需要形成更湿润、更流动的糊剂。

可以使用任意级别的微粒状草甘膦酸。工业级草甘膦酸、例如水分含量为约 8% 至约 15% 的湿饼形式已经发现是适合的，但是如果需要的话，草甘膦酸可以预先干燥和/或预先研磨。

如果草甘膦酸是以湿饼形式供给的，那么可能必要的是采用如下

所述经过特殊设计的设备，目的是保持恒定的进料速率。草甘膦酸湿饼是多少有点粘结性的原料，不施加外力就不会自由流动。即使经过搅拌，湿饼也趋于在进料容器内的静止地带形成“桥”，在那里湿饼静止不动。随着时间的推移，这些桥可能生长到进料容器中没有湿饼可以流出；但是远在这种情形发生之前，草甘膦的进料速率下降导致在下游反应步骤中使用过量的氨。正如本文另处所解释的，这种过量一般引起不令人满意的草甘膦铵产物的产生。当连续进行混合步骤(a)时，因此重要的是使用可靠地保持恒定进料速率并且不易成桥的设备将草甘膦酸湿饼进料。进一步的复杂性表现是湿饼的水分含量不是恒定的。

图 2 描绘适合的进料设备，它被设计成减少成桥的数量。该设备包括上进料器 102 和下进料器 104。上进料器包括进料斗 116，带有搅拌器 106，受马达 108 驱动。其他类型的主动上进料器是已知的，例如各种形状的料斗，其薄壁制成向内弯曲的，以驱使原料进到料斗底部。不过，这样的单元不适合于草甘膦湿饼的进料，因为它们没有向原料内部提供充分运动，以打碎它们所形成的桥。

搅拌器包括上叶片 110 和下叶片 112。上叶片优选为开口的桨形，以便紧密安装在料斗壁内。下叶片 112 是这样放置的，以便与下进料器中的螺旋顶部保持最小间隙，优选为小于约 1/16”，以便防止湿饼蓄积在底板上。采用这种搅拌器设计的、商业上可得到的进料器通常在叶片边缘与底板之间提供约 1/4”的间隙；申请人已经发现，该间隙可以使较大草甘膦湿饼蓄积在底板上。图 3 和 4 更清楚地显示，底板 114 带有形成下进料器 104 空间的整体料槽 118。如果叶片与底板之间的间隙太大，那么可以跨越该料槽顶部形成湿饼桥，妨碍或阻止湿饼流向下游进料器。

同样重要的是小心地控制搅拌速度。如果搅拌器旋转太快，那么它可能迫使原料进入下进料单元比螺旋能够转运湿饼至反应设备中更快。如果搅拌速度太低，那么搅拌器不会打碎在料斗中形成的桥。

下进料单元 104 优选为螺旋进料器，带有螺旋 120，其受马达 122 驱动。尽管当湿饼的水分含量相对较低时，很多种类的螺旋都可以是适合的，不过当湿饼含有充足水分可能成桥时，大多数类型的螺旋起不到很好的作用。一种即使在较高水分水平下也确实良好工作的螺旋

结构是单螺旋的开放式螺旋状螺钻，没有中心轴。图 3 描绘螺旋 120 的优选设计。

优选地，加入大约化学计算量的无水或含水的氨，以生成草甘膦单铵。如果每摩尔草甘膦酸加入不到 1 摩尔的氨，那么一部分草甘膦酸将未被中和。如果这部分较少，例如少于约 20%，导致每摩尔未被中和的草甘膦酸至少存在约 4 摩尔草甘膦铵，那么一般还不是不可接受的。不过，优选的是每摩尔草甘膦酸加入约 0.95 至约 1.05 摩尔的氨。

氨与草甘膦酸的反应是放热的。糊剂的连续混合和较大大气体-糊剂界面的产生对提供高效传热以及确保完全与均匀的反应来说都是重要的。反应所生成的热导致糊剂中一些水的蒸发，这种蒸发作用通常有助于避免过热。正常情况下，在基本上密封的反应舱内，反应物料和所得草甘膦铵糊剂的温度接近 100°C。通常，蒸发作用导致糊剂的水分含量在反应步骤过程中减少约 2 至约 10 个百分点，以便到反应步骤完成的时候，糊剂的水分含量通常为约 5 至约 20 重量%。该水分含量应当在糊剂已经冷却至约 50°C 至约 70°C 之后测量，因为在冷却期间通过蒸发作用可以除去相当数量的水。为了避免加热和/或施用真空以除去更多水的必要性，优选的是最初反应物料中的含水量不大于约 15 重量%，以使所得草甘膦铵糊剂的水分含量不大于约 10 重量%，更优选地不大于约 7 重量%。

若氨是以含水的氨（氢氧化铵）形式加入的，与草甘膦酸的反应热有时不足以赶走足够的水，以减少所得糊剂的水分含量至所需约 5 至约 15 重量% 的范围，优选为约 5 至约 10 重量%，更优选为约 5 至约 7 重量%。在这样一种情形下，可选地经由外套加热，以增加水的蒸发；另外或者作为替代选择，在反应步骤完成之后通过对糊剂加热和/或施用真空，可以进一步减少糊剂的水分含量。任何本领域已知的减少水分或部分干燥的方法都是可以使用的。

显然，为了降低另外加热的成本，为了通过消除不必要的工艺步骤或停留时间来提高产量，优选的是在方法开始时所加入的水至多为提供适合的糊剂稠度与充分的蒸发冷却和导致草甘膦铵糊剂的水分含量为约 5% 至约 10%、更优选为约 5% 至约 7% 所必要的量，所得糊剂是可下游加工的，不用进一步减少水分含量。出于这个原因，无水的

5 氨优选于含水的氨，所引入的水量、包括与草甘膦酸结合的水分优选为所有在容器中被混合的原料重量的约 10 重量%至约 15 重量%.

10 无水的氨可以以液态或气态加入。如果使用气态氨，那么必须通过水的蒸发和/或借助冷水套散发的热大于使用液体无水氨的情况。

15 由上述方法所制备的草甘膦铵糊剂可以包装成浓缩的除草组合物，本身即可或者经过干燥，例如鼓式干燥，形成固体薄片。不过，已经惊人地发现这种糊剂适合作为干燥的颗粒状除草组合物的制备中间体，下面有更确切地描述。尤其惊人的是已经发现如本文所生成的草甘膦铵的糊剂形式具有所需的吸收和/或吸附性质，能够通过挤出造粒的方法，与多达最终组合物的约 25 重量%的表面活性剂高效配制成为干燥的颗粒状除草组合物。以前，仅有在非常少量水的存在下进行的固态反应方法才会得到适合于这种进一步配制的草甘膦铵产物，所述水量例如为每 100 重量份干燥成分约 7 重量份水或更少。本发明的方法因此惊人地结合了反应的迅速、完全和均匀（在固态反应系统中不易获得），以及用于下游加工的所需草甘膦铵产物质量。

20 表面活性剂在步骤 (b) 中与水分含量为约 5%至约 15%、优选为约 5%至约 10%的草甘膦铵糊剂混合，在干燥的基础上，向约 90 至约 75 重量份草甘膦铵分别加入约 10 至约 25 重量份的总表面活性剂，得到总表面活性剂与草甘膦铵的重量比为约 1:9 至约 1:3。表面活性剂通常帮助调节糊剂，形成可挤出的湿混合物；不过，表面活性剂的主要功能是增强最终产品的除草功效。表面活性剂组分可以由单一类型的表面活性剂组成，或者它可以包含两种或多种表面活性剂原料。若使用两种或多种表面活性剂原料，它们可以各自加入到草甘膦铵糊剂中，或者它们可以先掺合在一起，再加入其混合物。在向草甘膦铵糊剂加入之前，可以可选地将其他原料、包括水和/或二醇与该表面活性剂或这些表面活性剂混合。

25 可以使用任意种类的表面活性剂；不过，一般优选的是在步骤 (b) 中加入的表面活性剂至少有一种是阳离子型或两性的。例外的是已知为烷基多昔 (APG) 的表面活性剂类，它们是非离子型的，但是它们也是优选用于本发明的表面活性剂。进一步的例外是聚氧乙烯 C_{16-22} 烷基醚，也是非离子型的。可用于本发明的阳离子型与两性表面活性剂种类的实例是烷基胺、烷基铵盐、烷基胺氧化物、烷基内铵盐、烷

基酰胺、烷基酰胺盐和烷基酰胺氧化物。这类阳离子型与两性表面活性剂的聚氧乙烯衍生物是特别优选的。术语“烷基”在本文中用于表示一条或多条直链或支链的、饱和或不饱和的烃链，除非另有指定，具有约 8 至约 22 个碳原子。

5 表面活性剂或表面活性剂掺合物优选地以液态加入；即使在液体表面活性剂的情况下，在加入到草甘膦铵中之前加热表面活性剂使其成为容易流动的状态也是有帮助的。固体表面活性剂可以加入其固态，或者可选择地可以加热至熔点以上的温度，加入其液态。

10 总表面活性剂与草甘膦铵的最佳重量比尤其取决于所用表面活性剂的类型。这样一种最佳比例经常将是如下两者的折中结果，一方面，提供足够的表面活性剂，以得到最终产品的高度除草功效，另一方面，限制表面活性剂的量，以避免最终颗粒发粘或者趋于聚集结块。找到这样一种最佳重量比是本领域技术人员常规试验的事情。一般说来，最佳重量比为约 1:6 至约 1:3；若所选择的表面活性剂是聚 15 氧乙烯烷基胺，例如聚氧乙烯(20)牛油脂肪胺，已经发现特别有用的重量比为约 1:4。

一旦反应步骤完成立即向草甘膦铵糊剂中加入表面活性剂而不待糊剂冷却，这一般是不令人满意的，这种条件下的表面活性剂不能与糊剂紧密混合。在这方面有些表面活性剂比其他更耐热，本领域技术人员通过常规试验能够确定在表面活性剂加入之时糊剂的适合温度。不过，对大多数表面活性剂来说，优选的是向已经冷却至约 25 20 ℃至约 75℃的糊剂中加入表面活性剂，更优选为约 50℃至约 70℃。已经发现约 70℃的糊剂温度是尤其令人满意的。

在本发明的一种实施方式中，在与前面的反应步骤相同的容器或设备中进行草甘膦铵糊剂与表面活性剂的混合，形成可挤出的湿混合物。按照本发明，表面活性剂的加入发生在草甘膦与氨的反应基本完成之后；一般已经发现在反应步骤之前或期间加入表面活性剂对该方法的顺利操作是有害的。

30 优选地在这样一种实施方式中，步骤(a)发生在上述连续式单轴或双轴混合机/捏合机或固体处理机中，步骤(b)发生在相同的设备中，步骤(a)和(b)的操作是连续进行的。表面活性剂在位于入口端下游的点进入到舱内，以便到加入表面活性剂的时候草甘膦铵糊剂已经生

成，水蒸汽也已经排放。控制入口端附近的草甘膦、氯与水和下游表面活性剂的计量速率，以便各成分按所需比例混合。如果必要的话，可以冷却处理机紧邻表面活性剂引入点的上游地带，例如通过冷水在水套中的循环，以确保糊剂处于上述适合于表面活性剂加入的温度。

5 在另一种实施方式中，步骤(a)发生在上述连续式单轴或双轴混合机/捏合机或固体处理机中，所得草甘膦铵糊剂连续进入到分开的设备中，例如连续式捏合机，在那里进行步骤(b)。

在步骤(b)中，继续混合，直至得到均匀的湿混合物，优选地具有生面团稠度。

10 在步骤(a)和/或步骤(b)的混合物中可以可选地加入其他原料。例如，可以加入少量亚硫酸钠，以抑制亚硝胺的生成。如果需要的话，还可以加入其他带来有益效果的无机盐。例如，混合物中可以包括硫酸铵，已知其可增强草甘膦组合物的除草效果。在一种实施方式中，加入第二种除草活性成分。

15 如果包括的话，第二种除草活性成分象草甘膦一样，可以是一种酸，它在步骤(a)中在与氯混合期间转化为铵盐。这类除草剂的实例是氟锁草醚、黄草灵、草除灵、噻草平、双丙氯酰膦、除草定、溴草腈、草灭平、二氯皮考啉酸、2,4-D、2,4-DB、茅草枯、麦草畏、2,4-滴丙酸、氯甲草、草藻灭、伐草克、噁唑禾草灵、氟燕灵、吡氟禾草灵、酰亚胺苯氧乙酸、乙羧氟草醚、氟黄胺草醚、膦铵素、草铵膦、吡氟氯禾灵、烟味唑草、味草酯、味草啶酸、imazapic、灭草烟、灭草喹、味草烟、碘苯腈、MCPA、MCPB、甲氯丙酸、甲肿酸、抑草生、壬酸、毒莠定、二氯喹啉酸、喹禾灵、氨基磺酸、2,3,6-TBA、TCA和定草酯。或者，任意这些除草活性成分在加入时已经是中和了的盐形式。

25 上述除草剂的盐一般是水溶性的，该方法的终产物是水溶性颗粒剂。可选地，混合物中可以包括水不溶性除草活性成分，在这种情况下该方法的终产物是水分散性颗粒剂。可用于本发明这种实施方式的水不溶性除草剂例如包括刈草胺、苯草醚、甲草胺、莠灭净、磺草黄隆、莎稗磷、莠去津、唑啶炔草、四唑黄隆、氟草胺、吠草黄、苄嘧黄隆、地散磷、吡草酮、治草醚、溴丁酰草胺、杀草全、丁草胺、草胺磷、地乐胺、丁氧环酮、苏达灭、cafenstrole、长杀草、氟酮唑

草、氯硝醚、氯溴隆、杀草敏、氯嘧黄隆、绿麦隆、草枯醚、氯普芬、绿黄隆、敌草索、草克乐、环庚草醚、醚黄隆、烯草酮、炔草酯、异噁草酮、稗草胺、喹嘧磺胺盐、氯乙酰肼、草灭特、环丙黄隆、噻草酮、cyhalofop-butyl、香草隆、异苯敌草、敌草净、敌草腈、氯甲草、吡氯草胺、丁噁隆、哌草丹、克草胺、戊草津、噻吩草胺、敌乐胺、地乐消酚、草乃敌、氯硫草定、敌草隆、EPTC、禾草畏、丁氯消草、胺苯黄隆、乙呋草黄、乙氯嘧黄隆、乙苯酰草、噁唑禾草灵、非草隆、麦草伏甲酯、啶嘧黄隆、精吡氯禾草灵、氯消草、氯喹啶草、酰亚胺苯氧乙酸戊酯、氯噁嗪酮、伏草隆、氯咯草酮、乙羧氯草醚、胺草唑、抑草丁、氯草同、氯氯胺啶、呋草酮、达草氯、氯黄胺草醚、吡氯黄隆、吡氯氯禾灵、六嗪同、啶味黄隆、indanofan、异丙隆、异噁隆、异噁草胺、异噁氯草、恶草醚、乳氯禾草灵、环草定、利谷隆、苯噻草胺、苯嗪草、吡草胺、噻唑隆、苯丙隆、色满隆、秀谷隆、异丙甲草胺、唑草磺胺、甲氧隆、赛克津、甲黄隆、草达灭、绿谷隆、蔡丙胺、草蔡胺、抑草生、草不隆、烟嘧黄隆、达草灭、坪草丹、黄草消、炔丙噁唑草、恶草灵、环丙氧黄隆、氯硝草醚、克草猛、胺硝草、蔬草灭、戊噁唑草、苯敌草、哌草磷、丙草胺、氯嘧黄隆、氨基丙氯灵、扑灭通、扑草净、毒草安、敌稗、喔草酯、扑灭津、苯胺灵、异丙草胺、拿草特、苄草丹、氯丙黄隆、氯唑草酯、吡唑特、吡嘧黄隆、苄草唑、稗草畏、达草止、肟啶草、二氯喹啉酸、喹草酸、喹禾灵、玉嘧黄隆、稀禾定、环草隆、西玛津、西草净、磺草酮、磺胺草唑、嘧磺隆、乙黄黄隆、丙戊草胺、丁唑隆、特草定、甲氧去草净、特丁津、去草净、噻醚草胺、噻氯啶草、噻黄隆、杀草丹、丁草威、肟草酮、野麦畏、醚苯黄隆、苯黄隆、草达津、氯乐灵、氯胺黄隆和灭草猛。

本发明方法的下一步、即步骤(c)是造粒步骤，包括挤出湿混合物，形成挤出物条，断裂形成潮湿的粘附性颗粒。优选地使用低压径向或双圆顶挤出机进行挤出。通过旋转螺旋可以将湿混合物进到挤出机中，这些螺旋也参与步骤(a)和(b)中各成分的混合；借助这种方式或相似方式，可以按连续模式操作完整顺序的方法步骤(a)至(c)，如果需要的话还有(d)和可选的(e)。

通过筛子挤出湿混合物，筛孔直径优选为约0.5至约2mm，更优

选为约 0.6 至约 1.2mm. 由筛子出来的挤出物最初形成长条，其趋于自发断裂形成短的圆柱形颗粒。如果长条不容易断裂，那么在挤出机头增加切割装置可能是必要的；不过，如果草甘膦铵粉末具有所需的吸收/吸附性质，并且水的加入量在上述最佳范围内，那么切割操作通常不是必要的。

刚挤出的颗粒是潮湿的和粘附性的，但是没有粘性，不会成块。此时如果需要的话，颗粒可以受到滚压或滚动加工，例如在滚筒或球形化机中，使它们的形状更圆，大小更均匀。

本发明方法的下一步、即步骤(d)涉及干燥颗粒。可以使用任意已知的干燥方法，但是优选的方法是流化床干燥。优选地，使用连续式流化床干燥机，从挤出机连续向内进料，例如向盛放容器或包装单元连续向外出料，可选地经由下示分选步骤。优选地将颗粒干燥至水分含量低于约 1 重量%，更优选地低于约 0.5 重量%。

干燥后，颗粒可以被包装或者盛放在料斗或其他贮存容器内以备包装，但是一般优选的是首先分选颗粒，例如过筛，仅保留处于所需大小范围内的那些。这是本发明方法的可选步骤(e)。所要保留的大小范围例如大于 40 目（约 0.6mm）和小于 5 目（约 5mm）。在挤出之前将过大与过小的颗粒或其碎片或聚集物加入到湿混合物中，可以重新利用它们。

20 实施例

提供下列实施例，仅供举例说明，并不打算限制本发明的范围。实施例将有助于发明的理解及其优点的感知和某些实施上的变化。

实施例 1

本例阐述使用液体无水氯的本发明方法，其中的混合步骤是作为连续过程进行操作的。用于草甘膦铵制剂制备的混合设备是夹套式同向旋转的双轴混合机，螺杆直径为 2 英寸(51mm)，由 York, PA 的 Readco 制造。冷却水通过夹套循环。

将水分含量为 11% 的草甘膦酸湿饼按 20.3kg/h 的速率量入混合机的入口端。将液体无水的氯通过位于入口端附近的舱门按 2.0kg/h 的速率注入混合机。混合物中唯一的水是含有在草甘膦湿饼中的，所得最初的水分含量为 10 重量%。草甘膦酸与氯的反应热导致水的蒸发，所得水蒸汽在混合机的出口端被排空。此时，草甘膦铵制剂的水

分含量为 7.6 重量%. 从该糊剂制备草甘膦铵的 1% 水溶液, 测得其 pH 为 3.5.

5 将草甘膦铵糊剂从混合机进料, 向 95 重量份草甘膦铵糊剂中加入 22 重量份聚氧乙烯 (20) 牛油脂肪胺表面活性剂. 进一步混合后, 通过孔径为 0.7mm 的挤制模头挤出所得糊剂, 形成潮湿的粘附性圆柱形颗粒, 然后在流化床干燥机中干燥. 所得经过干燥的颗粒的水分含量为约 0.5 重量%, 在不含水的基础上, 含有 80 重量% 的草甘膦铵和 20 重量% 的表面活性剂.

实施例 2

10 本例阐述使用气态无水氨的本发明方法, 其中的混合步骤是作为连续过程进行操作的. 使用与实施例 1 相同的混合设备.

15 将水分含量为 11% 的草甘膦酸湿饼按 20.4kg/h 的速率量入混合机的入口端. 将气态无水的氨通过位于入口端附近的舱门按 2.7kg/h 的速率注入混合机, 在入口端按 1.8kg/h 的速率注入水. 所注入的水与草甘膦湿饼所含有的水一起得到最初的水分含量为 16 重量%. 草甘膦酸与氨的反应热导致水的蒸发, 所得水蒸汽在混合机的出口端被排空. 此时, 草甘膦铵糊剂的水分含量为 13 重量%. 从该糊剂制备草甘膦铵的 1% 水溶液, 测得其 pH 为 4.1, 说明中和程度 (氨/草甘膦摩尔比) 非常接近 1.

20 实施例 3

本例阐述使用气态无水氨的本发明方法, 其中的混合步骤是作为分批过程进行操作的. 混合步骤使用夹套式行星式混合机.

25 将水分含量为 11% 的草甘膦酸湿饼 400g 以及 25g 水加入到行星式混合机中. 历经 3 分钟加入气态无水的氨 50g. 混合物的最初的水分含量为 14.5 重量%. 草甘膦酸与氨的反应热导致水的蒸发, 导致草甘膦铵糊剂的水分含量为 10 重量%. 从该糊剂制备草甘膦铵的 1% 水溶液, 测得其 pH 为 4.0, 说明中和程度 (氨/草甘膦摩尔比) 非常接近 1.

30 在行星式混合机内, 向草甘膦铵糊剂中加入 94g 聚氧乙烯 (20) 牛油脂肪胺表面活性剂, 进一步混合. 通过孔径为 0.7mm 的挤制模头挤出所得糊剂, 形成潮湿的粘附性圆柱形颗粒, 然后在流化床干燥机中干燥. 所得经过干燥的颗粒的水分含量为约 0.5 重量%, 在不含水的

基础上，含有 80.7 重量% 的草甘膦铵和 19.3 重量% 的表面活性剂。

实施例 4

本例阐述使用液体无水氯的本发明方法，其中的混合步骤是作为连续过程进行操作的。用于草甘膦铵糊剂制备的混合设备是夹套式同向旋转的双轴混合机，螺杆直径为 5 英寸 (127mm)，由 York, PA 的 Readco 制造。冷却水通过夹套循环。

将水分含量为 12.3% 的草甘膦酸湿饼按 140.3kg/h 的速率量入混合机的入口端。将液体无水的氯通过位于入口端附近的舱门按 12.5kg/h 的速率注入混合机，在入口端按 2.7kg/h 的速率注入水。草甘膦酸与氯的反应热导致水的蒸发，所得水蒸汽在混合机的出口端被排空。此时，草甘膦铵糊剂的水分含量为 5.5 重量%。从该糊剂制备草甘膦铵的 1% 水溶液，测得其 pH 为 4.0。

将草甘膦铵糊剂从混合机进料，向 80 重量份草甘膦铵糊剂中加入 20 重量份聚氧乙烯 (20) 牛油脂肪胺表面活性剂。进一步混合后，通过孔径为 1.0mm 的挤制模头挤出所得糊剂，形成潮湿的粘附性圆柱形颗粒，然后在流化床干燥机中干燥。所得经过干燥的颗粒的水分含量为约 0.5 重量%，在不含水的基础上，含有 79 重量% 的草甘膦铵和 21 重量% 的表面活性剂。

实施例 5

本例阐述使用含水氯的本发明方法，其中的将草甘膦酸与氯混合与反应生成草甘膦铵糊剂的步骤、将该糊剂与表面活性剂混合形成可挤出的湿混合物的步骤和挤出该湿混合物形成颗粒的步骤是作为连续过程在单一设备中进行操作的。所用设备是 DNDG-62 双螺杆混合机/挤出机，带有同向旋转的 62mm 螺杆，由 Uzwil, 瑞士的 Buhler AG 制造。除了具有不同长度和螺距的螺旋部件以外，每个螺杆与剪切及捏合部件同轴安装。将螺杆安装在一系列模块化夹套式舱区中，其也称机筒。

对于本例，螺杆的长度/直径比为 40，安装在一组 9 个机筒区内，从入口端排序。机筒 1 具有固体进料入口，机筒 2 和 8 具有液体进料舱门。将机筒 2 冷却，将机筒 3 和 4 加热至 130°C，将机筒 5-7 加热至 150°C，将机筒 8 加热至 120°C。机筒 1 和 9 既不冷却也不加热。向机筒 4 至 6 施用 -0.6 巴真空，以除去水蒸汽。机筒 9 直接送至挤

出机头。螺杆的转速为 135rpm, 得到挤出物的产生速率为约 128kg/h.

将水分含量为 13%的草甘膦湿饼按 100kg/h 的速率进到机筒 1 中。将含水的氨 (30 重量%) 按 28.8kg/h 进到机筒 2 中。不加入另外的水。反应物料的最初的水分含量为约 25.7 重量%。

将液体表面活性剂按 27.8kg/h 进到机筒 8 中。表面活性剂是重量比为 4:1 的聚氧丙烯 (8) 乙氧基三甲氯铵与聚氧乙烯 (20) 脱水山梨糖醇月桂基酯的混合物。据信草甘膦酸与氨的反应基本上在机筒 2 中完成, 所得草甘膦铵糊剂的水分含量有一定程度的减少。其后, 对机筒 3-8 加热, 对机筒 4-6 施用真空, 在挤出之前进一步减少糊剂的水分含量。挤出物的水分含量为约 10%。将最终的产物溶于水, 得到 1 重量%的草甘膦 a. e. 溶液, pH 为 4.1.

实施例 6

本例阐述按照本发明, 重力进料器按恒定进料速率供给草甘膦酸湿饼的用途。使用 Merrick Industries 570-EX 型重力进料器将草甘膦酸湿饼进料, 它包括 30ft³ 料斗, 装有上述马达驱动的搅拌器和受 2 马力马达驱动的单螺旋的开放式螺旋状螺钻。使用两份草甘膦酸湿饼样本, 在 2716 lb/hr 和 5432 lb/hr 的进料速率下试验进料器, 样本的水分含量为 12.2% 和 15.7%。进料器运转可靠, 即使向料斗中加入另外的湿饼也是如此。结果如下表所示。

目标进 料速率 (lb/hr)	正常的湿饼 12.2% H ₂ O			高含水量的湿饼 15.7% H ₂ O		
	平均进 料速率	标准 偏差	精度 (%)	平均进 料速率	标准 偏差	精度 (%)
2716	2704	33	-0.430	2695	26	-0.773
	2768	92	1.922	2718	32	0.060
5432	5338	66	-1.735	5410	74	-0.396
	5427	146	-0.097	5441	114	0.163

前述本发明具体实施方式的说明不打算完全列举发明每种可能的实施方式。将为本领域技术人员所承认的是, 在本发明的范围内, 可以对这里所描述的具体实施方式进行修饰。

说 明 书 附 图

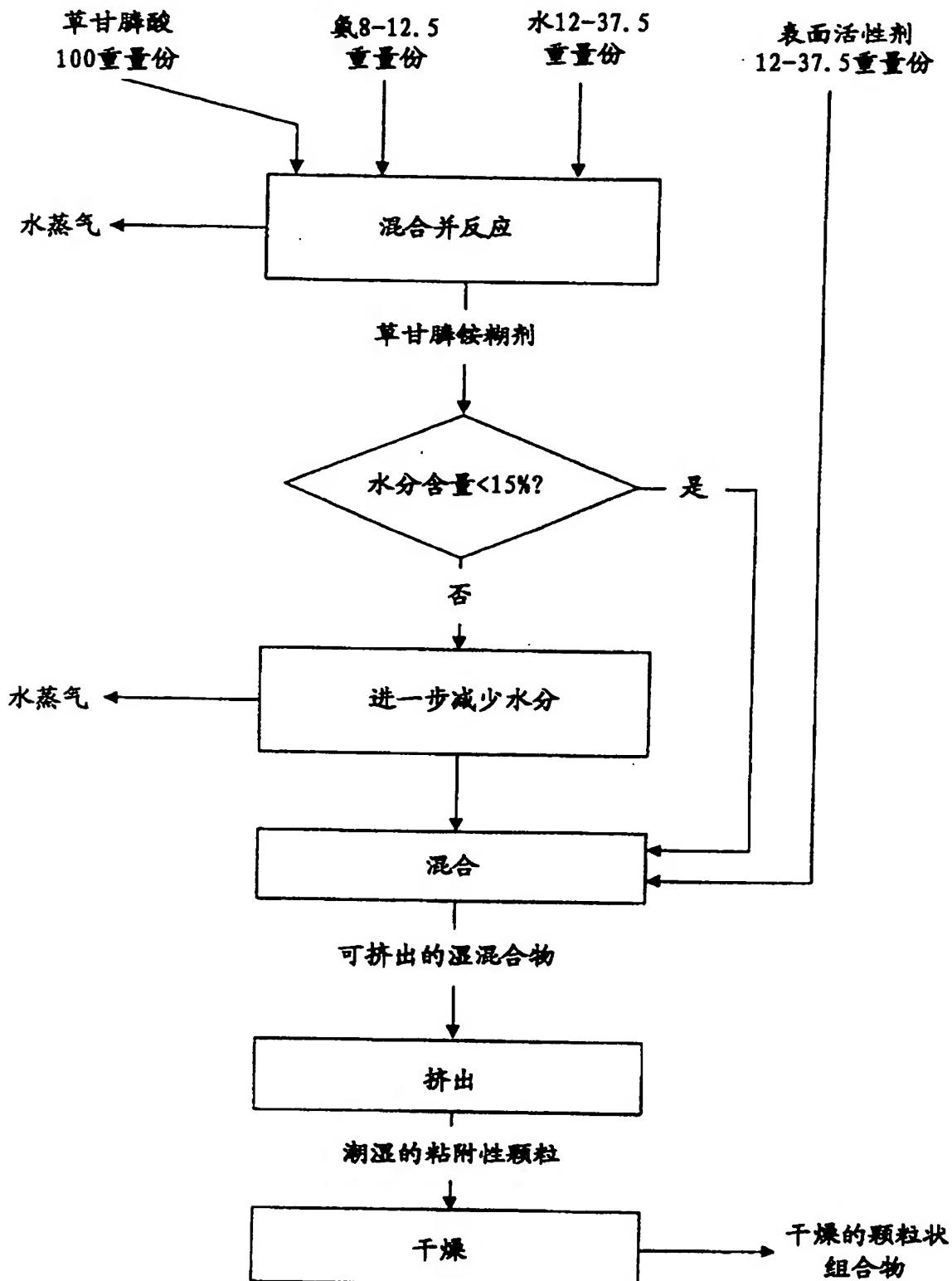


图 1

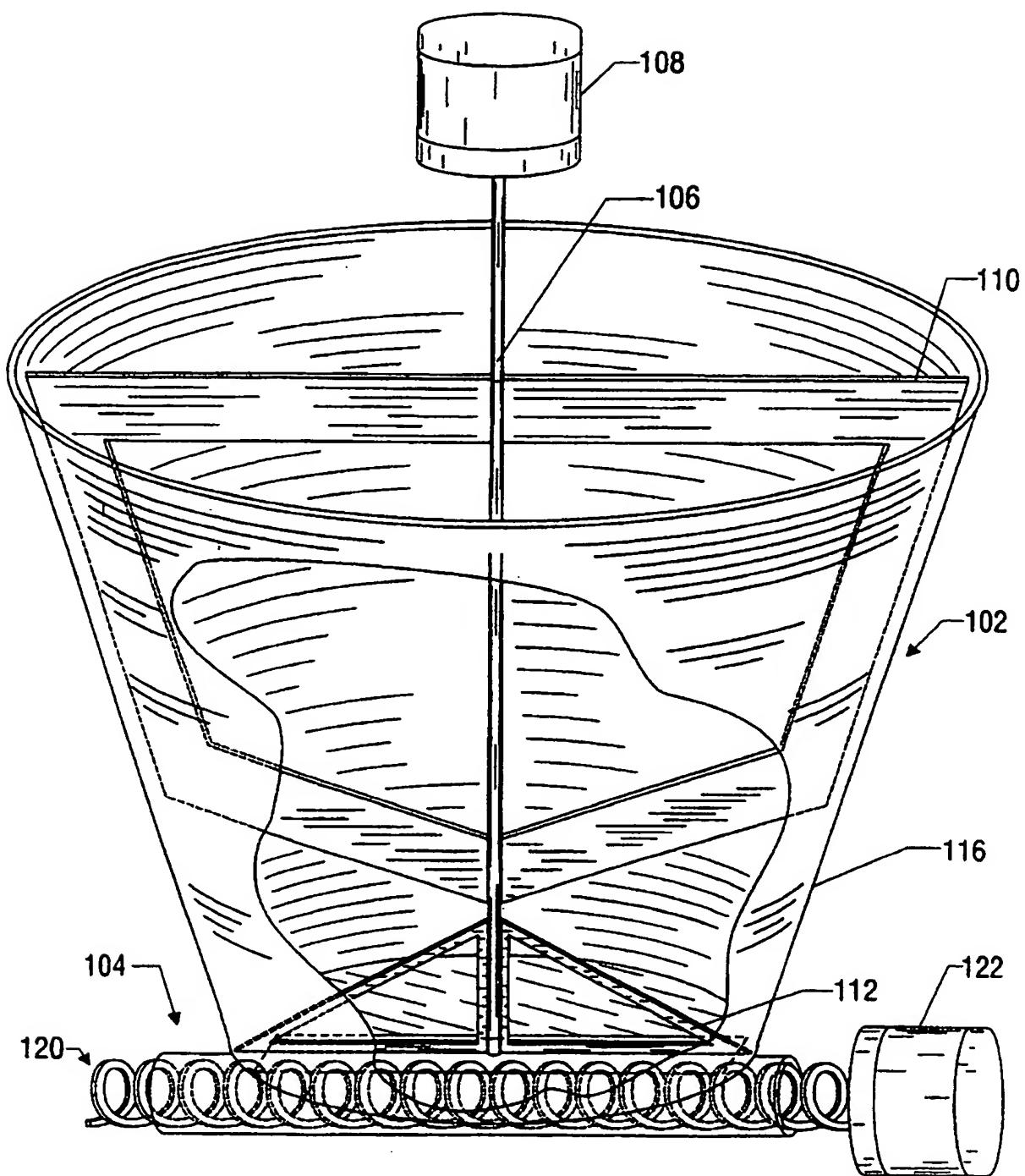


图 2

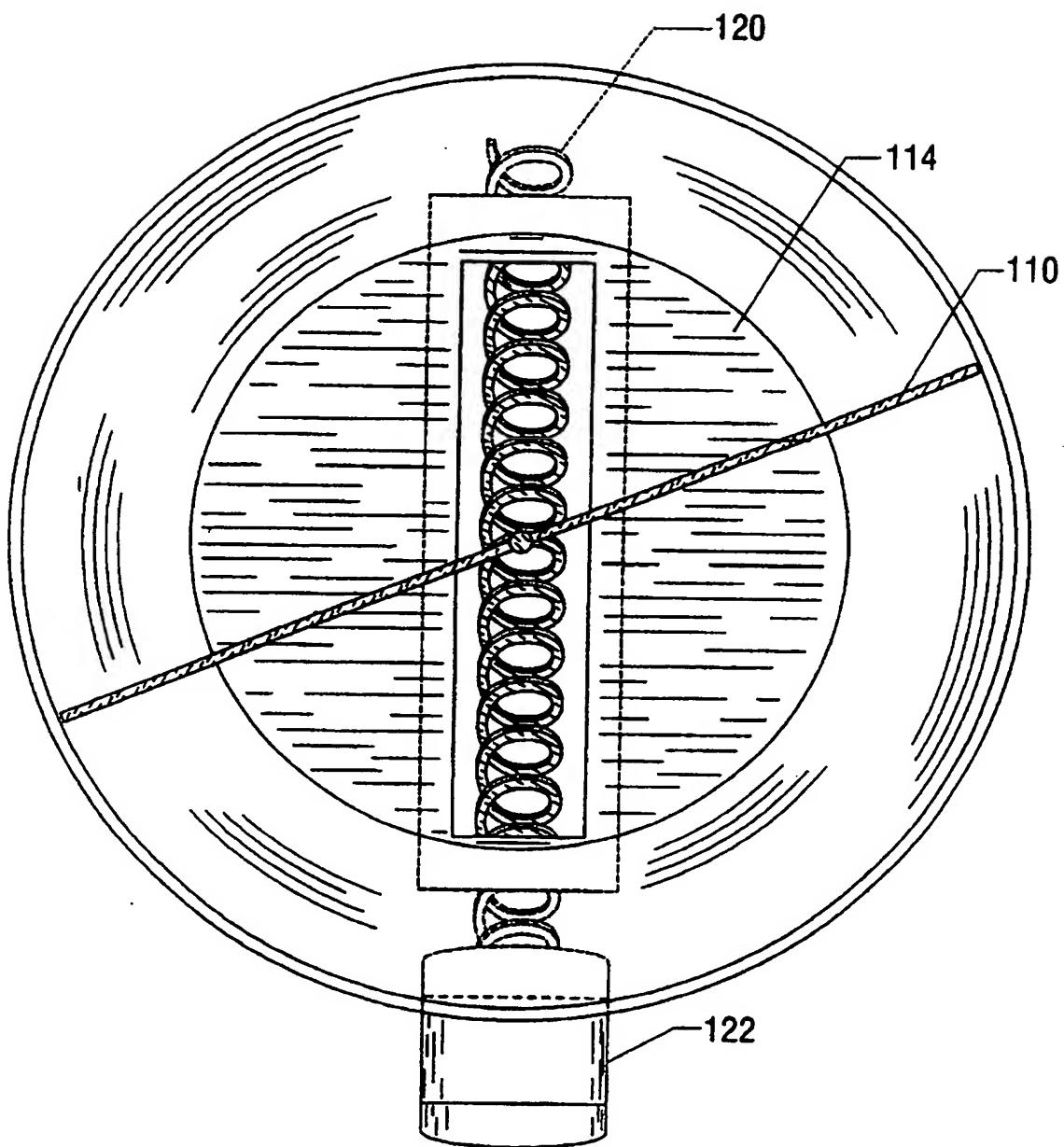


图 3

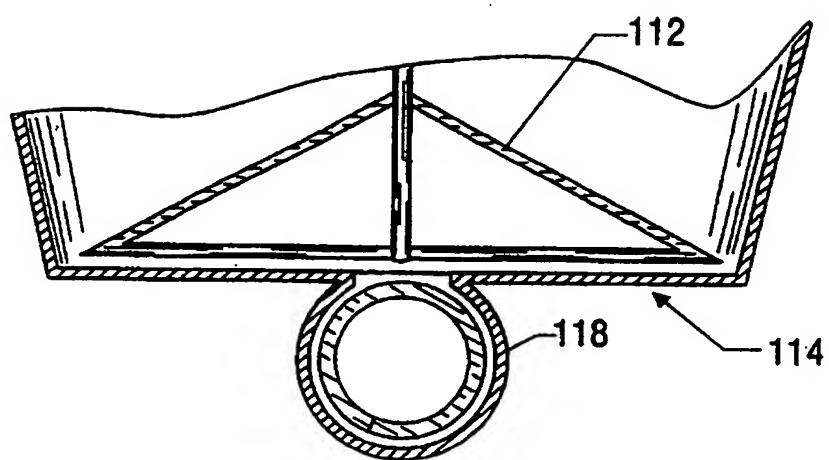


图 4